

PAT-NO: JP02002025526A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2002025526 A

TITLE: NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION BATTERY

PUBN-DATE: January 25, 2002

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
OBA, KAZUHIRO	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
SONY CORP	N/A

APPL-NO: JP2000206224

APPL-DATE: July 7, 2000

INT-CL (IPC): H01M002/16, H01M010/40

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nonaqueous electrolytic solution battery of superior reliability of preventing an abnormal temperature-rise and a thermal runaway caused by self-exotherm of active substance at an abnormal overcharged time or the like.

SOLUTION: In the nonaqueous electrolytic solution battery 1 which has at least a pair of a band-shaped positive electrode 3 and negative electrode 7, and an electrode body 9 formed by not less than two kinds of band-shaped separators 5a, 5b being wound around, thermal mechanical properties of not less than the two kinds of separators 5a, 5b are constituted in different ones from each other. Not less than two kinds of separators 5a, 5b may coexist what has a shutdown property and what does not have the shutdown property. Further, it is also preferable that not less than the two kinds of separators 5a, 5b have the shutdown property and that the shutdown temperatures of the separators 5a, 5b are different by not less than 10°C.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

DERWENT-ACC-NO: 2002-420060

DERWENT-WEEK: 200258

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Non-aqueous electrolytic battery used in electronic devices, has electrode object formed by winding pair of strip-shaped anodes, cathodes and two or more kinds of strip-shaped separators

PATENT-ASSIGNEE: SONY CORP[SONY]

PRIORITY-DATA: 2000JP-0206224 (July 7, 2000)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP <u>2002025526</u> A	January 25, 2002	N/A	007	H01M 002/16

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2002025526A	N/A	2000JP-0206224	July 7, 2000

INT-CL (IPC): H01M002/16, H01M010/40

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2002025526A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - The non-aqueous electrolytic battery (1) has electrode object (9) formed by winding a pair of strip-shaped positive electrodes (3), strip-shaped negative plate (7) and two or more kinds of strip-shaped separators (5a,5b) of differing thermal mechanical characteristics.

USE - In electronic device.

ADVANTAGE - Charging condition of positive and negative plate active material is reduced. Non-aqueous electrolytic battery is more reliable and prevents abnormal temperature rise and thermal runaway at time of overcharge. Improves heat resistance by inhibiting self heating and is safe.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows a perspective diagram of expanded and notched portion of electrode object of the non-aqueous electrolytic battery. (Drawing includes non-English language text).

Non-aqueous electrolytic battery 1

Strip-shaped positive electrode 3

Strip-shaped separators 5a,5b

Strip-shaped negative plate 7

Electrode object 9

CHOSEN-DRAWING: Dwg.1/1

TITLE-TERMS: NON AQUEOUS ELECTROLYTIC BATTERY ELECTRONIC DEVICE
ELECTRODE

OBJECT FORMING WIND PAIR STRIP SHAPE ANODE CATHODE TWO MORE KIND
STRIP SHAPE SEPARATE

DERWENT-CLASS: A85 L03 X16

CPI-CODES: A12-E06; L03-E01A;

EPI-CODES: X16-B01F; X16-F02;

ENHANCED-POLYMER-INDEXING:

Polymer Index [1.1]

018 ; G0033*R G0022 D01 D02 D51 D53 ; H0000 ; H0011*R ; P1150

Polymer Index [1.2]

018 ; R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83 ;
R00964 G0044 G0033 G0022 D01 D02 D12 D10 D51 D53 D58 D83 ; H0000
; S9999 S1285*R ; P1150 ; P1343

Polymer Index [1.3]

018 ; P0635*R F70 D01 ; S9999 S1070*R

Polymer Index [1.4]

018 ; P1081*R F72 D01 ; S9999 S1070*R

Polymer Index [1.5]

018 ; ND01 ; Q9999 Q7341 Q7330

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2002-118948

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2002-330406

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-25526
(P2002-25526A)

(43) 公開日 平成14年1月25日 (2002.1.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	ターミナル* (参考)
H 0 1 M 2/16		H 0 1 M 2/16	L 5 H 0 2 1
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2000-206224(P2000-206224)

(22) 出願日 平成12年7月7日 (2000.7.7)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 大場 和博

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100086298

弁理士 船橋 國則

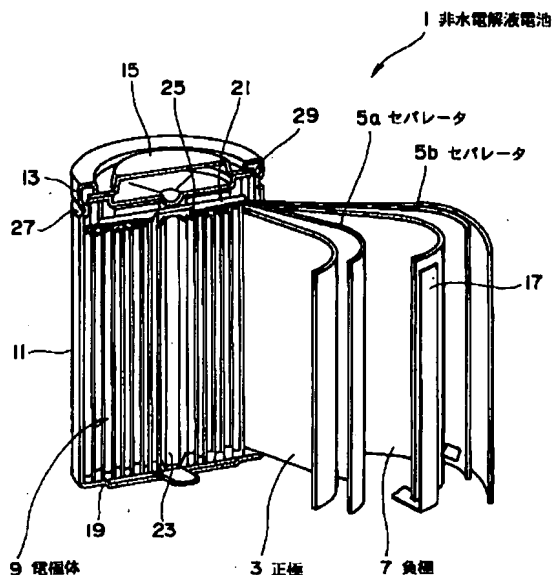
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液電池

(57) 【要約】

【課題】 過充電時等の異常時に、活物質の自己発熱による異常温度上昇、熱暴走が防止される信頼性に優れた非水電解液電池を得る。

【解決手段】 少なくとも一対の帯状の正極3及び負極7と、2種以上の帯状のセパレータ5a、5bとが巻回されてなる電極体9を有する非水電解液電池1において、2種以上のセパレータ5a、5bの熱的機械特性をそれぞれ異なるもので構成した。2種以上のセパレータ5a、5bは、シャットダウン特性を有するものと、シャットダウン特性を有さないものが混在されていても良い。また、2種以上のセパレータ5a、5bが、シャットダウン特性を有し、且つこれらのセパレータ5a、5bのシャットダウン温度が10℃以上異なるものであることが好ましい。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも一対の帯状の正極及び負極と、2種以上の帯状のセパレータとが巻回されてなる電極体を有する非水電解液電池において、上記2種以上のセパレータの熱的機械特性がそれぞれ異なることを特徴とする非水電解液電池。

【請求項2】 上記2種以上のセパレータのうちシャットダウン特性を有するものと、シャットダウン特性を有さないものとが混在することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項3】 上記シャットダウン特性のシャットダウン温度が、130～170℃の範囲にあることを特徴とする請求項2記載の非水電解液電池。

【請求項4】 上記2種以上のセパレータがシャットダウン特性を有し、且つ該シャットダウン特性のシャットダウン温度が10℃以上異なることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項5】 上記シャットダウン温度が110～180℃の範囲であることを特徴とする請求項4記載の非水電解液電池。

【請求項6】 上記2種以上のセパレータが溶融し、その溶融温度が10℃以上異なることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項7】 少なくとも1種以上のセパレータがシャットダウン特性を有し、且つその他の1種以上が溶融することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項8】 上記シャットダウン温度が、110～180℃の範囲内にあり且つ溶融する他の1種以上のセパレータの溶融温度より10℃以上低いことを特徴とする請求項7記載の非水電解液電池。

【請求項9】 上記負極及び上記正極が、リチウムのドーパ・脱ドーパ可能な材料からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項10】 上記負極が、炭素材料を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項11】 上記正極が、リチウム含有遷移金属酸化物を含有することを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項12】 上記2種以上のセパレータのうち一方が他方と異なる材質からなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項13】 上記セパレータのうち1種以上が、ポリオレフィンフィルム、織布又は不織布のいずれかを材質としてなることを特徴とする請求項1記載の非水電解液電池。

【請求項14】 上記ポリオレフィンフィルムが、ポリプロピレン、ポリエチレンのいずれかであることを特徴とする請求項13記載の非水電解液電池。

【請求項15】 上記織布が、ガラス繊維、ポリイミド繊維、ポリアミド繊維、セルロースのいずれかであるこ

とを特徴とする請求項13記載の非水電解液電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、セパレータ層を有する非水電解液電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子技術の進歩により、電子機器の高性能化、小型化、ポータブル化が進んでいる。これら電子機器に使用される電池に対しても、高エネルギー密度化が要求されていることから、非水電解質電池の研究・開発が盛んに進められている。中でも、リチウム電池若しくはリチウムイオン二次電池は、従来の電池に比べて、3V、4Vといった高い起電力を有する等の優れた性能を有するため、カムコーダ、携帯電話、及びノート型パソコン等の各種携帯用電子機器に採用されている。このリチウム若しくはリチウムイオン電池の電解液としては、低分子のエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートや、炭酸ジエチル等の炭酸エステル系非水溶媒に、電解質としてLiPF₆等のリチウム系電解質塩を溶解させた液体状態であるものが、比較的電導率も高く、電位的にも安定である点から広く用いられている。

【0003】ところで、上述したような非水電解液電池は、有機溶媒を電解液として用いているため、例えば仕様電圧範囲を大きく上回る過充電を行ったり、電池が異常加熱されるなどの、仕様外の条件での誤用を行うと、電解液や活物質が分解、発熱を起し、ガスを発生させたり、異常発熱することがある。このため、上記のような異常を防止するための対策として、シャットダウン特性を備えた非水電解液電池が知られている。

【0004】シャットダウン特性とは、電極が外部短絡した場合、リチウムが発火する前にセパレータが溶融し、その開孔部を目詰まりさせて電池反応を停止させ、温度上昇を抑止させるというものである。シャットダウン特性を有したこの種の非水電解液電池は、例えば外装缶や封口蓋群の外装部品に、電極体を収容して構成される。電極体は、正極、セパレータ及び負極の積層物を、正極、セパレータ、負極、セパレータの渦巻状に巻回してなる。このように構成された非水電解液電池は、例えば過充電状態により加熱されると、セパレータ内にあるイオン伝導経路である細孔が、温度の上昇とともにシャットダウン特性によって閉塞され、電流を流さなくすることにより非水電解液電池のジュール熱による温度上昇が未然に防止される。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述した従来の非水電解液電池は、シャットダウン特性を有しているため、この機構が作用して電池反応を停止させると、正極体と負極体との間で放電がなくなり、正極及び負極の活物質が高い充電状態のまま保持されることに

る。このような過充電状態では、活物質が異常加熱に対して熱的に不安定となる。従って、シャットダウン特性が作用した状態であっても、過充電の状況下では、活物質自体が加熱されるのみでも、異常温度上昇をもたらす可能性がある。即ち、シャットダウン特性によるショート防止のみでは、異常温度上昇の抑止に不十分な場合もあるといった問題があった。そして、このような活物質の自己発熱が発生すれば、セパレータの溶融が進行され、セパレータの完全溶融や溶融による亀裂が生じ、電極間の接触が起こり、再びショート電流が流れて熱暴走による異常温度上昇の生じる虞れがあった。本発明は上記状況に鑑みてなされたもので、異常時（特に、過充電時）に活物質の自己発熱による非水電解液電池の異常温度上昇、熱暴走を防止し、信頼性に優れた非水電解液電池を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る請求項1記載の非水電解液電池は、少なくとも一対の帯状の正極及び負極と、2種以上の帯状のセパレータとが巻回されてなる電極体を有する非水電解液電池において、上記2種以上のセパレータの熱的機械特性がそれぞれ異なることを特徴とする。

【0007】請求項2記載の非水電解液電池は、上記2種以上のセパレータのうちシャットダウン特性を有するものと、シャットダウン特性を有さないものとが混在することを特徴とする。

【0008】請求項3記載の非水電解液電池は、上記シャットダウン特性のシャットダウン温度が、130～170℃の範囲にあることを特徴とする。

【0009】請求項4記載の非水電解液電池は、上記2種以上のセパレータがシャットダウン特性を有し、且つ該シャットダウン特性のシャットダウン温度が10℃以上異なることを特徴とする。

【0010】請求項5記載の非水電解液電池は、上記シャットダウン温度が110～180℃の範囲であることを特徴とする。

【0011】請求項6記載の非水電解液電池は、上記2種以上のセパレータが溶融し、その溶融温度が10℃以上異なることを特徴とする。

【0012】請求項7記載の非水電解液電池は、少なくとも1種以上のセパレータがシャットダウン特性を有し、且つその他の1種以上が溶融することを特徴とする。

【0013】請求項8記載の非水電解液電池は、上記シャットダウン温度が、110～180℃の範囲内にあり且つ溶融する他の1種以上のセパレータの溶融温度より10℃以上低いことを特徴とする。

【0014】請求項9記載の非水電解液電池は、上記負極及び上記正極が、リチウムのドーブ・脱ドーブ可能な材料からなることを特徴とする。

【0015】請求項10記載の非水電解液電池は、上記負極が、炭素材料を含有することを特徴とする。

【0016】請求項11記載の非水電解液電池は、上記正極が、リチウム含有遷移金属酸化物を含有することを特徴とする。

【0017】請求項12記載の非水電解液電池は、上記2種以上のセパレータのうち一方が他方と異なる材質からなることを特徴とする。

【0018】請求項13記載の非水電解液電池は、上記セパレータのうち1種以上が、ポリオレフィンフィルム、織布又は不織布のいずれかを材質としてなることを特徴とする。

【0019】請求項14記載の非水電解液電池は、上記ポリオレフィンフィルムが、ポリプロピレン、ポリエチレンのいずれかであることを特徴とする。

【0020】請求項15記載の非水電解液電池は、上記織布が、ガラス繊維、ポリイミド繊維、ポリアミド繊維、セルロースのいずれかであることを特徴とする。

【0021】以上のように構成された非水電解液電池では、異常時に温度上昇が生じると、2種以上のセパレータのうち少なくとも一つが溶融し正極体と負極体の間でシャットダウンを生じる。この時に熱的機械特性の高いその他のセパレータではイオン伝導パスである細孔をまだ保持しており、電池として機能する。そのために、正極体と負極体を通じて電池反応が持続されることによって、熱的機械特性の高いセパレータ間を挟む正極体と負極体では放電が起こり、その正極及び負極の活物質の充電状態が下げられる。充電状態の低い活物質は異常加熱状態においても熱的に安定であるために、過充電などの状況下で生じる自己発熱や熱暴走が抑止されることになる。

【0022】また、非水電解液電池は、仮にA層とB層の2種の異なるセパレータが電極体に設けられている場合、

A及びB層のシャットダウン温度をTSA、TSB (℃)

A及びB層の溶融温度をTMA、TMB (℃)

として、

$110 \leq TSA \leq 180$ 且つ $TMB - TSA > 10$

の要件を満足することになる。

【0023】上記要件中で、熱的機械特性の異なる二つのセパレータのうち一つはシャットダウン特性を示さなくてもよい。

【0024】また、A層及びB層の両方がシャットダウン特性を示してもよく、その場合には、

$110 \leq TSA \leq 180$ 且つ $TSB - TSA > 10$ の要件を満たせばよい。

【0025】以上のように構成された非水電解液電池では、異常加熱時に一方のセパレータにシャットダウンが生じるとともに、セパレータ機能を保っている他方のセ

パレータを挟む正極及び負極間で放電が生じ、それらを構成する活物質の充電状態が低下され、異常な自己発熱及び熱暴走が防止される。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る非水電解液電池の好適な実施の形態を図面を参照して詳細に説明する。図1は本発明に係る非水電解液電池の電極体の一部分を展開し且つ切り欠いた斜視図である。

【0027】本実施の形態による非水電解液電池1は、正極3、セパレータ5a、5b及び負極7の積層層を渦巻状に巻回してなる電極体9と、電極体9を収容する外装缶11と、外装缶11の上端開口部に絶縁ガスケット13を介してかしめ固定されている封口蓋群15と、外装缶11内に密閉された電解液とを有している。

【0028】負極リード17は、一端が負極7に、他端が外装缶11に電気的に接触されている。中央に孔を有するボトムインシュレータ19は、外装缶11の底部に配置され、電極体9が外装缶11と電気的に接触することを防止している。

【0029】トップインシュレータ21は、電極体9の上部に配置され、電極体9が封口蓋群15と電気的に接触することを防止している。なお、電極体9の巻芯空間部には、巻芯空間部の潰れを防止し、分解ガスの流通経路を確保するためのステンレス等の金属、或いはプラスチック等からなるセンターピン23が配置されてもよい。

【0030】負極7は、負極活物質と結着剤とを含有する負極合剤を負極集電体上に塗布、乾燥することにより負極活物質層が形成されて作製される。上記負極集電体には、例えば銅箔等の金属箔が用いられる。

【0031】リチウム一次電池又はリチウム二次電池を構成する場合、負極材料としては、リチウム、リチウム合金、又はリチウムをドーブ、脱ドーブできる材料を使用することが好ましい。リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、例えば、難黒鉛化炭素系材料やグラファイト系材料等の炭素材料を使用することができる。具体的には、熱分解炭素類、コークス類、グラファイト類、ガラス状炭素繊維、有機高分子化合物焼成体、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。上記コークス類には、ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス等がある。また、上記有機高分子化合物焼成体とは、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したものを示す。

【0032】上記炭素材料の他、リチウムをドーブ、脱ドーブできる材料として、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子や SnO_2 等の酸化物を使用することもできる。また、リチウム合金として、リチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0033】また、上記負極合剤の結着剤としては、通常リチウムイオン電池の負極合剤に用いられている公知

の結着剤を用いることができる他、上記負極合剤に公知の添加剤等を添加することができる。

【0034】上記正極3は、正極活物質と結着剤とを含有する正極合剤を正極集電体上に塗布、乾燥することにより正極活物質層が形成されて作製される。正極集電体には例えばアルミニウム箔等の金属箔が用いられる。

【0035】正極活物質には、目的とする電池の種類に応じて金属酸化物、金属硫化物又は特定の高分子を用いることができる。例えば、リチウム一次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MnO_2 、黒鉛、 FeS_2 等を使用することができる。また、リチウム二次電池を構成する場合、正極活物質としては、 TiS_2 、 MoS_2 、 NbSe_2 、 V_2O_5 等の金属硫化物或いは酸化物を使用することができる。また、 LiM_xO_2 （式中、Mは一種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常0.05以上、1.10以下である。）を主体とするリチウム含有遷移金属酸化物等を使用することができる。

【0036】このリチウム含有遷移金属酸化物を構成する遷移金属Mとしては、Co、Ni、Mn等が好ましい。このようなリチウム含有遷移金属酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （式中、 $0 < y < 1$ である。）、 LiMn_2O_4 等を挙げることができる。

【0037】これらのリチウム含有遷移金属酸化物は、高電圧を発生でき、エネルギー密度的に優れた正極活物質となる。特に、大容量を得られるという点から、正極活物質としてスピネル型結晶構造を有するマンガン酸化物又はリチウムマンガン複合酸化物を用いることが好ましい。正極3には、これらの正極活物質の複数種をあわせて使用してもよい。

【0038】また、上記正極合剤の結着剤としては、通常、電池の正極合剤に用いられている公知の結着剤を用いることができる他、上記正極合剤に導電剤等、公知の添加剤を添加することができる。

【0039】セパレータ5a、5bは、正極3と負極7との間に配され、正極3と負極7との物理的接触による短絡を防止する。このセパレータ5a及び5bとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等の微孔性ポリオレフィンフィルムとガラス繊維、ポリイミド、ポリアミド、セルロース等の繊維からなる織布又は不織布等が用いられる。

【0040】このセパレータ5a、5bのうち、一方には、シャットダウン特性若しくは溶融特性（熱的機械特性）を有し、比較的低い熱的機械特性、即ち、シャットダウン又は溶融が $110 \sim 180^\circ\text{C}$ の範囲で生じるものを用いる。また、他方には、一方のシャットダウン温度若しくは溶融温度よりも 10°C 以上高い温度でシャットダウン又は溶融を生じるセパレータを選択する。仮に、A及びBという2種類のセパレータ層を同一電極体中に

設けて、

A及びB層のシャットダウン温度をTSA、TSB (°C)

A及びB層の熔融温度をTMA、TMB (°C)

とした場合に、

$110 \leq TSA \leq 180$ 且つ $TMB - TSA > 10$ を満足するようにA層及びB層のセパレータ材質を選択する。

【0041】なお、セパレータ5a、5bは、上記要件を満たせばよく、熱的機械特性の異なる2層のセパレータ層のうち1層がシャットダウン特性を示さないものであってもよい。

【0042】また、A層及びB層の両方がシャットダウン特性を有しても良く、その場合には、

$110 \leq TSA \leq 180$ 且つ $TSB - TSA > 10$ を満たすようにセパレータ材質を選択すればよい。

【0043】さらに、セパレータ層は異なる熱的機械特性を持つ2種類の層のみである必要はなく、3種類以上であっても良く、そのセパレータ層種中の2種類が上記二つの要件のいずれかを満たせばよい。そして、好ましくは低シャットダウン及び低熔融温度側（低熱的機械特性側）のセパレータには、PE（ポリエチレン）を材質とするものを用い、シャットダウン若しくは熔融温度が $110 \sim 130^\circ\text{C}$ の範囲内にあるものを選択する。

【0044】一方、高熱的機械特性側のセパレータ層の材質としては、一方のシャットダウン温度よりも 10°C 以上、より好ましくは $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 以上高温でもシャットダウン及び熔融が起こらないセパレータを選択する。材質としては、シャットダウン特性を $155 \sim 160^\circ\text{C}$ で示すものとしてPP（ポリプロピレン）、シャットダウン及び熔融を示さないものとしてガラス繊維やポリイミド繊維よりなる織布が好ましい。

【0045】電解液は、電解質塩を非水溶媒に溶解して調製される。電解質塩としては、通常、電池電解液に用いられている公知の電解質塩を使用することができる。具体的には、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 等のリチウム塩を挙げることができる。その中でも特に LiPF_6 、 LiBF_4 が酸化安定性の点から望ましい。

【0046】このような電解質塩は、非水溶媒中に $0.1 \text{ mol/l} \sim 3.0 \text{ mol/l}$ の濃度で溶解されていることが好ましい。さらに好ましくは、 $0.5 \text{ mol/l} \sim 2.0 \text{ mol/l}$ である。

【0047】また、非水溶媒としては、従来より非水電解液に使用されている種々の非水溶媒を使用することができる。例えば、炭酸プロピレン、炭酸エチレン等の環状炭酸エステルや、炭酸ジエチル、炭酸ジメチル等の鎖状炭酸エステル、プロピオン酸メチルや酪酸メチル等の

カルボン酸エステル、γ-ブチラクトン、スルホラン、2-メチルテトラヒドロフランやジメトキシエタン等のエーテル類等を使用することができる。これらの非水溶媒は単独で使用してもよく複数種を混合して使用してもよい。その中でも特に、酸化安定性の点からは、炭酸エステルを用いることが好ましい。

【0048】以上のような構成の非水電解液電池1は、以下に述べるようにして製造することができる。まず、正極集電体の両主面に正極活物質層が形成された帯状の正極3、及び負極集電体の両主面に負極活物質層が形成された帯状の負極7にそれぞれ正極リード25及び負極リード17を溶接する。そして、電極巻き取り用割りピンの溝にセパレータ5a、5bを挟んで巻き始め、さらに、それぞれリードが取り付けられた帯状の正極3及び負極7を互いに接触しないようにセパレータ5a、5bを介在させながら巻回し、規定の径及び高さの渦巻状の円柱形状に巻き取る。

【0049】その後、割りピンを抜き離すことにより、上下面に貫通した中央孔部を有する渦巻型の電極体9が得られる。本発明においては、これらセパレータ5a、5bに上記したような熱的機械特性の異なるセパレータを使用する。

【0050】次に、外装缶11にボトムインシュレータ19と、得られた電極体9とを挿入し、その後で負極リード17を低抵抗溶接にて外装缶11の底に溶接する。次に、外装缶11に挿入された電極体9上にトップインシュレータ21を組み付け、さらに規定の寸法で外装缶11の上部の一部を絞り、くびれ部27を設ける。

【0051】次に、電極体9が収められた外装缶11内に、規定量の電解液を注入する。次に、電解液で満たされた外装缶11のくびれ部27上に絶縁ガasket13を組み付ける。最後に、PTC素子29を配し、封口蓋群15と外装缶11の上端部とをかしめ合わせてシールし、非水電解液電池1が得られる。

【0052】このようにして得られた非水電解液電池1は、同一電極体9内部に異なる熱的機械特性を有する2種以上のセパレータ5a、5bを設けたので、低熱的機械特性側でシャットダウンを生じさせる一方、高熱的機械特性側のセパレータを挟んだ電極3、7間で電池反応を持続させることによって、その電極3、7をなす正極及び負極活物質の充電状態を低下させ、自己発熱を抑制して耐熱安定性を向上させることができる。

【0053】また、上記した非水電解液電池1の製造方法によれば、過充電、異常加熱の際に自己発熱を抑えて熱暴走に至ることがなく、信頼性に優れた非水電解液電池1を得ることができる。

【0054】なお、上述した実施の形態では、二次電池を例に挙げて説明したが、本発明はこれに限定されるものではなく、一次電池についても適用可能である。また、本発明の電池は、円筒型、角型等、その形状につい

ては特に限定されることはなく、また、種々の大きさに対応させることができるものである。

【0055】

【実施例】以下、実施例について説明する。セパレータ層種のシャットダウン及び溶融温度を検討するために、以下のようにして非水電解液電池を作製した。

【0056】(サンプル1) 先ず、リチウムとコバルトの複合酸化物(LiCoO_2)、導電剤、バインダを混合して正極合剤を作製し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とした。得られたスラリー状の正極合剤を正極集電体である帯状アルミニウム箔の*

*両面に塗布、乾燥して、シート状の正極を作製した。次に、炭素材料及びバインダを混合して負極合剤を作製し、これをN-2-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とした。得られたスラリー状の負極合剤を銅箔の両面に塗布・乾燥して、シート状の負極を作製した。以上のように作製された負極及び正極を、ポリエチレン製とポリプロピレン製の2種類の多孔質フィルムよりなるセパレータを挟んで積層し、渦巻状に巻回することにより電極体を作製した。ここで用いた2種のセパレータのシャットダウン及び溶融温度(°C)は以下の通りである。

材質	シャットダウン温度°C	溶融温度°C
ポリエチレン	130~133	140~145
ポリプロピレン	156~163	165~177

次に、ステンレス製の有底筒状の円筒型電池缶内に電極体を収納し、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒(体積比率50:50)に LiPF_6 を溶解した電解液を注入した。次に、防爆機能及び正極端子を兼ねる内部蓋体と、上記電池缶内に収納した電極体の正極とを正極リードで接続し、PTC素子と、中央に貫通孔を有するステンレス製の金属板と、帽子型の外部蓋体とを電池缶の開口部に絶縁ガスケットを介して※

※気密にかしめ固定することにより、外径が18mmであり、総高さが65mmであり、放電容量が6Whである構成の非水電解液電池を作製した。

【0057】(サンプル2) 上記セパレータにポリエチレン製フィルムとガラス繊維織布の2種類を用いた以外は、サンプル1と同様にして非水電解液電池を作製した。ここで用いたガラス繊維織布の熱的機械特性温度は以下の通りである。

材質	シャットダウン温度°C	溶融温度°C
ガラス繊維織布	なし	400°C以上

【0058】(サンプル3) 上記セパレータにポリエチレン製フィルムとポリイミド繊維織布の2種類を用いた以外は、サンプル1と同様にして非水電解液電池を作製★

★した。ここで用いたポリイミド繊維織布の熱的機械特性温度は以下の通りである。

材質	シャットダウン温度°C	溶融温度°C
ポリイミド繊維織布	なし	250°C

【0059】(サンプル4) 上記セパレータにポリプロピレン製フィルム1種類のみを用いた以外は、サンプル1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0060】(サンプル5) 上記セパレータにガラス繊維織布1種類のみを用いた以外は、サンプル1と同様にして非水電解液電池を作製した。

【0061】実施例で作製した5種のサンプルについて、加熱試験を行った結果を表1に示す。加熱試験の条件は、実施例のサンプルを1000mAの定電流一定電☆

30☆圧条件で2時間30分で4.4Vまで充電した後に、オープン中に設置し、所定の試験温度まで5°C/minの昇温速度で昇温と、所定温度到達後に2時間30分の保持を行った。表1中の○はOK、×はNGに相当する。OKとNGの判定基準は電池の表面温度が200°C以上に上昇したものについてはNG、200°Cまで上昇しないものについてはOKとした。

【0062】

【表1】

	サンプル1	サンプル2	サンプル3	サンプル4	サンプル5
セパレータ	PE/PP	PE/ガラス	PE/PI	PP/PP	ガラス/ガラス
試験温度°C	165				
	160				
	155	××	××	××	
	150	○○	○○	○○	××
	145			○○	××

【0063】表1の結果から明らかなように、異なる熱的機械特性を有している2種類のセパレータを用い、且つそれぞれをA層及びB層として、A及びB層のシャットダウン温度をTSA、TSB(°C)、A及びB層の溶融温度をTMA、TMB(°C)

◆とした場合に、
 $110 \leq \text{TSA} \leq 180$ 且つ $\text{TMB} - \text{TSA} > 10$
 若しくは、両方がシャットダウン特性を有する場合、
 $110 \leq \text{TSA} \leq 180$ 且つ $\text{TSB} - \text{TSA} > 10$
 を満たすようにセパレータ材質を選択しているサンプル
 ◆50 1~3までは、150°C保持でOKであるが、上記要件

11

を満たさないサンプル4及び5は、NGである。従って、上記要件を満たすように異種のセパレータを選択した場合には、異常高温状態で異常自己発熱を抑える効果があることが明らかとなった。

【0064】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明に係る非水電解液電池によれば、同一電極体内部に異なる熱的機械特性を有する2種以上のセパレータを設けたので、低熱的機械特性側でシャットダウンを生じさせ、高熱的機械特性側のセパレータを挟んだ電極間で電池反応を持続させることによって、その電極をなす正極及び負極活物質の充電状態を低下させ、自己発熱を抑制して耐

12

熱安定性を向上させることができる。この結果、耐熱安全性に優れた非水電解液電池を提供することができる。

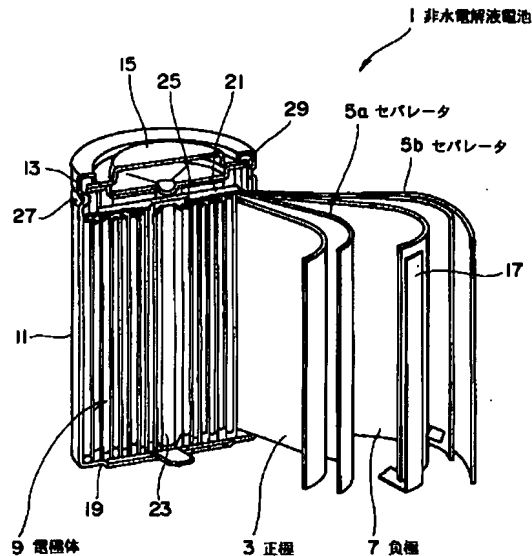
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る非水電解液電池の電極体の一部分を展開し且つ切り欠いた斜視図である。

【符号の説明】

1…非水電解液電池、3…正極、5a、5b…セパレータ、7…負極、9…電極体、11…外装缶、13…絶縁ガスケット、15…封口蓋群、17…負極リード、19…ボトムインシュレータ、21…トップインシュレータ、23…センターピン、25…正極リード、29…P TC素子

【図1】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H021 AA02 BB17 CC02 CC04 EE04
EE07 EE11 EE28 HH06
5H029 AJ12 AK03 AK05 AK07 AL06
AL07 AL08 AL12 AL16 AM02
AM03 AM04 AM05 AM07 BJ02
BJ14 DJ04 DJ15 EJ11 EJ12
EJ14 HJ14